

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—122862

|                         |       |          |                       |
|-------------------------|-------|----------|-----------------------|
| ⑬ Int. Cl. <sup>3</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | ⑭ 公開 昭和56年(1981)9月26日 |
| C 08 L 101/00           |       | 6911—4 J |                       |
| C 09 K 3/28             | 1 0 2 | 7229—4 H | 発明の数 1                |
| 15/04                   |       | 7003—4 H | 審査請求 有                |
| //(C 08 L 101/00        |       |          |                       |
| 65/00 )                 |       |          | (全 5 頁)               |

⑮ 高分子物質の耐放射線性難燃化処理方法

⑯ 発明者 森田洋右

高崎市並榎町170—1

⑰ 特 願 昭55—26383

⑰ 出 願 人 日本原子力研究所

⑱ 出 願 昭55(1980)3月3日

東京都千代田区内幸町2丁目2

⑲ 発明者 萩原幸

番2号

前橋市江田町250—15

⑳ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

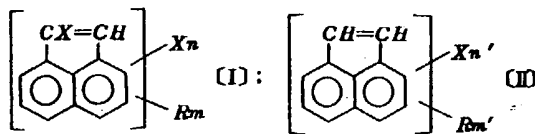
明 細 書

1 [ 発明の名称 ]

高分子物質の耐放射線性難燃化処理方法

2 [ 特許請求の範囲 ]

一般式 (I) もしくは (II)



(ここで、Xは塩素または臭素原子を表わし、 $n$ および $n'$ は2～6の整数、Rはハロゲン原子以外の置換基で $m$ および $m'$ は0～4の整数を表わし、 $n$ (または $n'$ )+ $m$ (または $m'$ ) $\leq 6$ 、 $m$ または $m'$ が2以上の場合Rは同一または異種のいずれでもよい)で表わされる単位を構成要素とするハロゲン化アセナフチレンの縮合物を配合することを特徴とする高分子物質の耐放射線性・難燃化処理方法。

3 [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は可燃性の高分子物質を難燃化すると同

時に、耐放射線性を改善せしめる方法に係るものである。

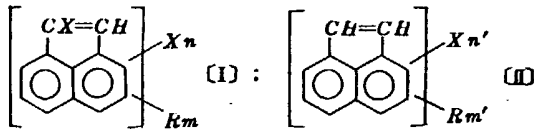
今日、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンゴムのごとき可燃性樹脂を難燃化する目的でこれらの樹脂中へ種々の難燃剤を混入することが行なわれている。難燃剤としては、例えば塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレンのようなハロゲン化脂肪族化合物、あるいはヘキサブロモベンゼンやデカブロモジフエニルエーテルのごときハロゲン化芳香族化合物などが知られている。しかしながら、前者は樹脂との相溶性に乏しくポリエチレンなどのごく限られたものしか使用し得ない。また、後者のハロゲン化芳香族化合物は低分子量体であるため長期使用中に樹脂表面へブルームしたりあるいは高温で揮散することがあり、そのため樹脂の難燃特性に変化を生ずる傾向がある。

さらに、最近原子炉、増殖炉、あるいはイオン化放射線発生器などに使用される電線、ケーブルおよび各種機器類は安全上難燃性であることが必

要欠くべからざるものとなつてきている。従つて、これらに使用される電線ケーブル用被覆絶縁材料、各種電気絶縁材料またパッキング、シール材、棒、ホース類など各種樹脂組成物は難燃性と同時に耐放射線性を有することが要求される。

本発明の主たる目的はこのように難燃剤がブルームしたりあるいは揮散したりすることがなく、従つて長期に亘つて安定した難燃特性を維持することのできる高分子物質の難燃化方法を提供することである。更に本発明の目的は著しく改良された難燃性と同時に耐放射線性をも付与することのできる高分子物質の改質方法を提供することである。

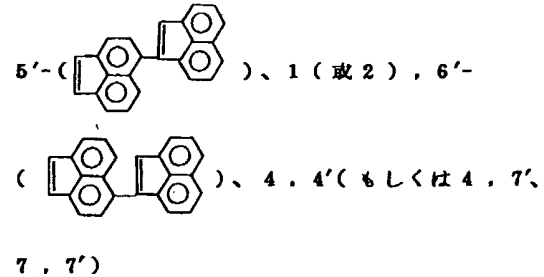
而して、これらの目的は難燃性と耐放射線性を付与すべき高分子物質に一般式〔I〕あるいは〔II〕、



、n'は2～6の整数、Rはハロゲン原子以外

の置換基でmおよびm'は0～4の整数を表わし、 $n$  (または $n'$ ) +  $m$  (または $m'$ )  $\leq 6$ 、mまたはm'が2以上の場合Rは同一または異種のいずれでもよい)で表わされる単位を構成要素とするハロゲン化アセナフチレンの縮合物を添加混和することによつて達成される。

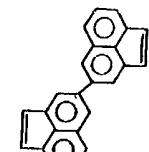
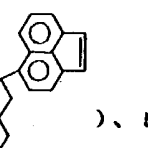
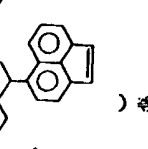
さて、本発明でいうハロゲン化アセナフチレン縮合物はハロゲン化アセナフチレンが形式的には脱水素あるいは脱ハロゲン化水素反応を起して縮合し、縮合度2以上の多量体となつたものをいう。アセナフチレン構造単位間の結合点としては、例えば、容易に形成されるものとして1 (或2) ,



ハロゲンを導入し、つきにその高い反応性を利用し、触媒存在下に処理することによつて合成することができる。

これらハロゲン化アセナフチレン縮合体と高分子物質との相溶性は特に置換基がなくても良好であるが、さらにメチル基、メトキシ基、メチルエステル基等を導入されることによつて増進される。これによつて、混練成形時の加工性及び高温下、長時間の成形物使用時に揮散、滲出しな性質が高められる。しかし、過度に炭素数の多い置換基は合成上困難性があり、また、長鎖アルキル基の場合は難燃性および耐放射線性を低下させることから避ける必要がある。而して、この目的で導入される置換基としては炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基等が例示される。

ハロゲン化アセナフチレン単位の炭素1と炭素2の間の2重結合はラジカル重合性を有している。したがつて、高分子物質中に縮合物を混和して成形した後、遊離基発生処理を施すことによつて、

(  )、4, 5' (もしくは4, 6', 5, 7') (  )、5, 5' (もしくは5, 6') (  )等が例示されるが、その他にも1, 1'-、1, 2'-、1 (或2) , 8'-、1 (或2) , 4'-、1 (或2) , 7'-、1 (或2) , 8'-、8, 8'-、8, 4'-、8, 5'-、8, 6'-、8, 7'-、8, 8'-、4, 8'-等の結合、さらに例えば5, 5'と6, 6'、4, 7'と6, 6'のように二つの結合を介して縮合することも可能である。縮合度8以上のものはこのような結合のいずれかにより構成単位を増大せしめたものである。なおこのような縮合物は後述の実施例で述べるようにアリル位もしくはベンジル位置にまず

高分子物質中でこれらを相互に反応させて高分子量体としたり、また高分子物質にグラフトさせることが可能である。これらは最終成形物の難燃耐放射線性の向上につけて好ましい効果をもたらす。さらに、遊離基発生処理を施したときの反応収率を上げるために、重合性官能基を重合物中に置換基として導入するか、適切なラジカル重合性化合物との共存下に共重合または共グラフトさせることも有効である。なお、前者の場合で、導入し易い置換基としてはプロペニル基、*p*-ビニルベンジル基等が例示される。

本発明により難燃性を改良される高分子物質としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グラフト塩化ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート-グラフト塩化ビニル共重合体、エチレン-プロピレン

とは難燃特性上好ましいことであり、更には補強剤、増量剤、顔料、滑剤、熱あるいは光安定剤、耐放射線性助剤等を加えることは何等差支えない。

ハロゲン化アセナフチレン存在下で遊離基発生処理を行なう場合は、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物を混入して加熱するか、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線等の電離性放射線を照射するのが作業効果上好ましい。

次に本発明を実施例および参考例によつてより具体的に説明する。尚、下記各例における各成分の配合量単位は重量部である。又、遊離基発生剤以外の全成分は120℃の熱ロールにて均一に混練された後、さらに遊離基発生剤が20～70℃にて添加された。さらに、これらは160℃の熱プレスにて80分間加圧下に加熱され、1mmあるいは8mm厚のシートに成形された。また、各実施例で使用したハロゲン化アセナフチレンの重合度はゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)により測定した。

-グラフト塩化ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン-グラフト塩化ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、シリコンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリエステル-エーテルエラストマーなどが例示される。

これら高分子物質に対するハロゲン化アセナフチレン重合物の混入量は下限においては良好な難燃性確保のため、上限においては高分子物質の伸び特性、可とう性等確保のため高分子物質100重量部に対し、5～150重量部程度の範囲にあることが好ましい。なお、耐放射線性に関しては重合体0.5重量部以上添加の組成物においてすでに認められ、その量が多くなればなるほど効果は有効である。また、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、タルク等の無機充てん剤を加えるこ

#### 参 考 例 1

1, 2, 3, 5-テトラブロモアセナフテン( $C_{12}H_6Br_4$ )1モルのベンゼン(500g)溶液と臭化カリウム2モル、臭素酸カリウム0.2モルの水(600g)溶液を三ツロフラスコに取り、暗所にて激しく攪拌混合した。これに濃硫酸2モルを同容積の水で希釈し、攪拌下、10℃近傍にて滴下し、8時間反応させた。反応終了後、ベンゼン層を水、カセイソーダ水溶液(2%)、再び水の順で洗浄し、シリカゲルにて乾燥した。つぎに、乾燥ベンゼン溶液を三ツロフラスコに移し、調整より約2モルの水酸化カリウムを溶解させた温エタノール液を滴下させ、脱臭化水素反応を行なつた。反応終了後ベンゼン層を水洗し乾燥した。さらに減圧下でベンゼンを留去し、残留物を熱アセトンにて充分洗浄乾燥して、プロモアセナフチレン重合物を得た。

重合物の元素分析値より推定された組成式は( $C_{12}H_{3.7}Br_{2.8}$ )<sub>1</sub>であつた。GPC測定による重合度は1=2～5の範囲であつた。

## 参 考 例 2

1, 2, 3, 5-テトラブロモアセナフテンのクロロホルム溶液に触媒量の塩化第2錫を添加し、約3時間しずかに沸とう処理させた。反応終了後、水洗、乾燥し、クロロホルムを留去した。つぎに残留物をベンゼンに溶解し、実施例1と同様の方法により、脱臭化水素反応を行なった。ベンゼン層を水洗後、乾燥し、ついでベンゼンを留去し無アセトンにて充分洗浄した。得られたプロモアセナフテン化合物の組成式は $(C_{12}H_{4.1}Br_{2.3})_l$ であり、GPC測定による縮合度は $l=2\sim7$ の範囲であつた。

## 実 施 例 1

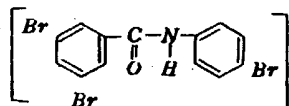
|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| ポリエチレン(三菱油化KK<br>ZF-30)        | 100 |
| 塩素化ポリエチレン<br>(塩素含量40%)         | 85  |
| 参考例1により得られた<br>縮合2~5量体         | 80  |
| 三酸化アンチモン                       | 20  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール | 0.5 |

## 実 施 例 4

|  |     |
|--|-----|
| エチレン-プロピレン-<br>ジエン共重合体<br>(日本合成ゴムKK.<br>EP-21)                                 | 100 |
| 参考例1において8-メチル-<br>1, 2-ジクロル-6, 8-<br>ジプロモアセナフテンを<br>原料として合成した縮合多量<br>体(縮合度2~7) | 80  |
| 三酸化アンチモン   | 10  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール   | 0.5 |
| ジクミルパーオキサイド  | 8   |
| タルク  | 100 |

## 比 較 例 1

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| ポリエチレン(三菱油化KK.<br>ZF-80)         | 100 |
| 塩素化ポリエチレン<br>(塩素含量40%)           | 85  |
| 2, 4, 8', 5'-テトラプロ<br>モサリチルアニライド | 80  |



ジクミルパーオキサイド 8

## 実 施 例 2

|  |     |
|--|-----|
| エチレン-酢酸ビニル共重合体<br>(三菱油化KK.<br>ユカロンエバ25K) | 100 |
| 参考例2により得られた<br>縮合2~7量体                   | 85  |
| 三酸化アンチモン                                 | 15  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール           | 0.5 |
| ジクミルパーオキサイド                              | 8   |
| タルク                                      | 50  |

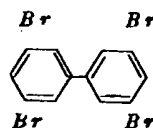
## 実 施 例 8

|  |     |
|--|-----|
| エチレン-プロピレン-<br>ジエン共重合体<br>(日本合成ゴムKK.<br>EP-21) | 100 |
| 参考例1により得られた<br>縮合2~5量体                         | 45  |
| 三酸化アンチモン                                       | 20  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール                 | 0.5 |
| ジクミルパーオキサイド                                    | 4.5 |
| タルク  | 100 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 三酸化アンチモン                       | 20  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール | 0.5 |
| ジクミルパーオキサイド                    | 8   |

## 比 較 例 2

|  |     |
|--|-----|
| エチレン-プロピレン-<br>ジエン共重合体<br>(日本合成ゴムKK.<br>EP-21) | 100 |
| 8, 5, 8', 5'-テトラ<br>プロモジフェニル                   | 80  |



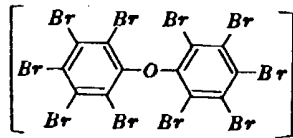
|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 三酸化アンチモン                       | 10  |
| 2, 6-ジ- <i>t</i> -ブチル<br>フェノール | 0.5 |
| ジクミルパーオキサイド                    | 8   |
| タルク                            | 100 |

## 比 較 例 8

エチレン-プロピレン-  
ジエン共重合体  
(日本合成ゴム K K .  
EP-21)

100

テカブロムジフエニルエーテル 80



三酸化アンチモン 15

2,6-ジ-tert-ブチル  
フェノール 0.5

ジクミルパーオキサイド 8

タルク 100

上記各組成のシート試料の特性を以下に示す。

| 例<br>特性       | 1  | 2  | 3  | 4  | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 |
|---------------|----|----|----|----|----------|----------|----------|
| 着火までの<br>接炎回数 | 8  | 6  | 8  | 6  | 8        | 8        | 6        |
| 減素指数          | 28 | 27 | 32 | 27 | 25       | 26       | 27       |

| 例<br>特性                       | —   | 5    | 6    | 比較例<br>1 | 比較例<br>3 |
|-------------------------------|-----|------|------|----------|----------|
| 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 照射前 | 1.75 | 0.59 | 1.70     | 0.50     |
|                               | 照射後 | 1.87 | 0.62 | 1.65     | 0.45     |
| 伸び<br>(%)                     | 照射前 | 580  | 705  | 580      | 720      |
|                               | 照射後 | 820  | 400  | 190      | 170      |

各々比較例1および3の組成の試料により得られた結果との比較から明らかなように、本発明の方法によれば伸び率の残存が大きく、耐放射線性に優れた難燃性樹脂組成物が得られることがわかる。

以上の特性からも明らかなように、本発明は特定の難燃性化合物を混入したことにより、優れた難燃性と同時に耐放射線性を有する樹脂成形体を提供し得るものであり、その工業的価値は極めて大なるものがある。

特許出願人 日本原子力研究所

代理人 井堀士 齋 浅 恭

(外2名)

(備考)

1) 「着火までの接炎回数」はUL-94に準拠した試験により制定した。ただし、いずれの試料もUL-94V-0試験(2回の接炎によつて合否を判定する)に合格するので、上記試験では試料が持続的に燃焼し始めるまでの接炎回数を求めた。なお、持続的燃焼とはバーナーの炎を離しても試料の接炎部分全体が1分以上燃焼しつづける場合をいう。

2) 減素指数はJIS K7201にしたがつて測定した。

実施例 5 及び 6

実施例1の組成の難燃化ポリエチレンおよび実施例3の組成の難燃化エチレン-プロピレン-ジエン共重合体の2mm厚シートに対して、空气中、室温にて10.0Mradのγ線を照射した。照射前後の機械特性を測定して各試料の耐放射線性を評価した。結果は下表の通りであつた。